1922

STANFORD UNIVERSITY LIBRARY
FEB
4
1924

Über
p-Dianilidoazoxystilben
insbesondere
p-Dianilidoazoxystilbenbromid.

AUSZUG

aus der

Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

bei der

Philosophischen Fakultät

der

Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

eingereicht von

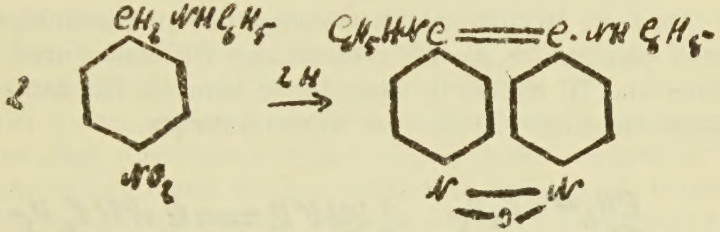
Hugo Hofmann
geboren in Worms a./Rh.

Giessen 1922.

Genehmigt durch den Prüfungsausschuß
am 5. August 1922.
Berichterstatter: Dr. Elbs und Dr. Brand.

1.) Einleitung

In seiner Dissertation veröffentlichte Max Gaumer (Giessen, 1901. 45.) „Ueber Gesetzmäßigkeiten bei der elektro-chemischen Reduktion aromatischer Nitrokörper in schwach alkalischer Lösung" eine von ihm ausgearbeitete Methode zur Darstellune des p. Dianilidoazoxytilbens durch elektrochemische Reduktion des p-Nitrobenzylanilins, die keine Schwierigkeiten bietet.

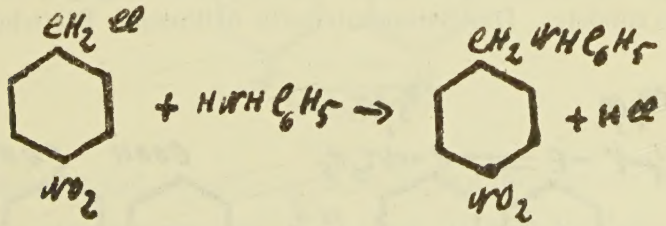


Die nämliche Reduktion gelang H. Nacken auf rein chemischem Wege.

Die Beobachtung Nackens, daß das von ihm hergestellte Dianilidoazoxystilbendibromid trotz seines hohen Molekulargewichtes mit Wasserdämpfen bei Anwesenheit von Alkohol flüchtig war, habe ich durch Nachprüfung sicher gestellt, und Versuche darüber angestellt, wie die basischen Eigenschaften der beiden Aminogruppen durch den Eintritt des Broms beeinflußt wurden.

2.) Darstellung des p. Nitrobenzylanilins.

Die Vorschriften zur Gewinnung des p. Nitrobenzylanilins aus p-Nitrobenzylchlorid und Anilin entsprechend den Gleichungen:



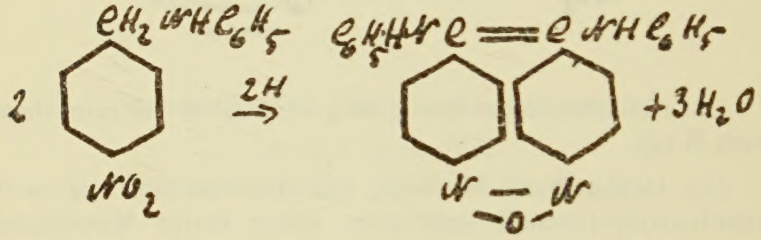
konnte ich teilweise verbessern, [1]) indem ich die Kondensation statt in benzolischer Lösung in einer alkoholischen vornahm.

[1]) Beilstein. II. 517. M. Gaumer, Diss. Gießen. 1901. 46 f. f. B. VI. 1062-1063 Nacken, Diss. Gießen. 1914. 8-9.

Das Reaktionsgemisch wird nach zweistündiger Einwirkung heiß in das $1\frac{1}{2}$ fache Volumen Wasser von 60° gegossen, wobei sich das p. Nitrobenzylanilin als gelbes Oel abscheidet. Auf diesem Wege konnte ich das p. Nitrobenzylanilin reiner besonders aber ohne Einschluß von Benzol und Anilin, erhalten. Es hat einen Smp. von 69° l. Die Ausbeute betrug 90%.

3.) Reduktion des p. Nitrobenzylanilins.

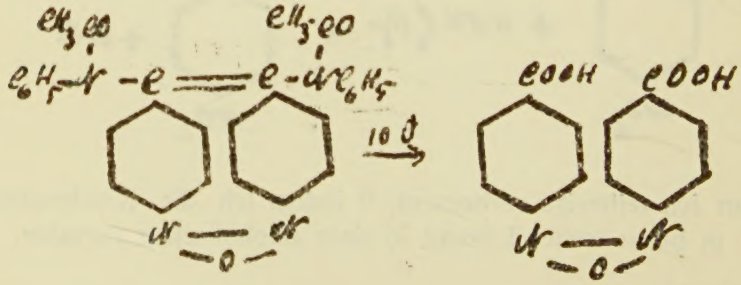
Als beste Methode zur Darstellung des p. Dianilidoazoxystilbens benutzte ich die elektrochemische Reduktion nach Max Gaumer und H. Nacken [1]). Als Anode benutzte ich dabei Blei in Sodalösung, als Kathode ein Kupferdrahtnetz.



Ich erhielt das Dianilidoazoxystilben mit dem Smp. 223°. Die Ausbeute war quantitativ.

4.) Oxydation des Dianilidoazoxystilbens.[2]) (bezw. des Diacetylderivates.)

Die Oxydation des p. Dianilidoazoxystilbens gelang mir mittels Chromsäure und Eisessig. Ich erhielt die p. Azoxybenzoesäure. Sie stellt ein gelbes Pulver dar, das in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sich als unlöslich erwies, sich dagegen leicht in Pyridin auflöste. Das Bariumsalz stellt hellbraune Blättchen dar.



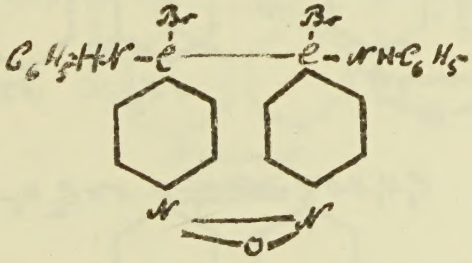
[1]) M. Gaumer, Diss. Gießen. 1901. 49-52. und H. Nacken, 1914 9-16.
[2]) Elbs und Hörmann J. 1889. 39. 489. Lösner J. 50. 565. u. Kirpal, B. 30. 1599. Beilstein IV. 1344.

5.) Darstellung des Dianilidoazoxystilben dibromids.[1])

Da die Ausbeute bei der Gewinnung des p-Dianilidoazoxystilbendibromids nach der Methode von H. Nacken sehr gering war, arbeitete ich zu seiner Darstellung folgende Methode aus:

30 g. ganz reines, fein zerriebenes p. Dianilidoazoxystilben versetzte ich in einem Stutzen mit ungefähr 300 ccm Eisessig und rührte es darin auf, wobei ein kleiner Teil in Lösung geht. Zu dieser Mischung gab ich unter dauerndem Rühren im Laufe von einer Stunde langsam eine Lösung von 12 g. Brom in 50 ccm Eisessig und überließ das Reaktionsgemisch dann noch zwei Stunden sich selbst. Besonders gut geht die Reaktion im Sonnenlicht und bei Anwendung eines kleinen Ueberschusses an Brom. Bei Anwendung dieser Mengenverhältnisse bleibt ein Teil immer ungelöst, besteht aber auch größtenteils aus dem bromierten Produkt. Zum Zwecke der Reinigung fällt man das Bromadditionsprodukt aus dem Reaktionsgemisch mittels Wasser. Es entsteht ein hellgelber Niederschlag, diesen löst man nach dem Abfiltrieren in Äthylalkohol, wobei allenfalls unzersetztes Dianilidoazoxystilben ungelöst bleibt, filtriert ab, fällt nochmals mit Wasser, filtriert wieder ab und kristallisiert dann zweimal aus 60 prozentigem Äthylalkohol oder Essigsäure um. Es resultieren daraus weiße bis schwachgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 123°. Die Ausbeute beträgt 80 % der Theorie.

Das Dianilidoazoxystilben dibromid



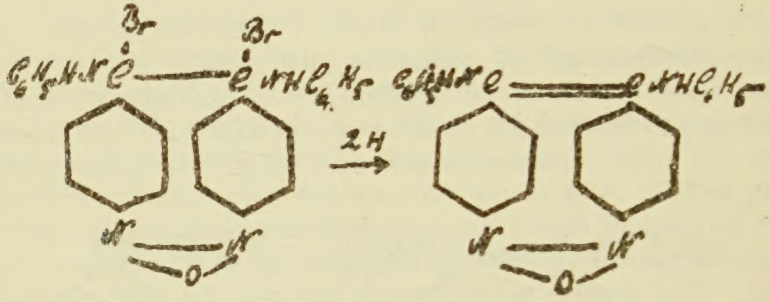
ist in Alkohol und Eisessig leicht in Benzol aber schwer löslich.

Bei Zimmertemparatur (21°) lösen 100 ccm Alkohol 1,154 g im Mittel, in der Siedehitze werden im Mittel 11,466 g in 100 ccm Alkohol gelöst. Beim Umkristallisieren des Dianilidoazoxystilben dibromids machte ich die Beobachtung, daß es auch mit Wasser-

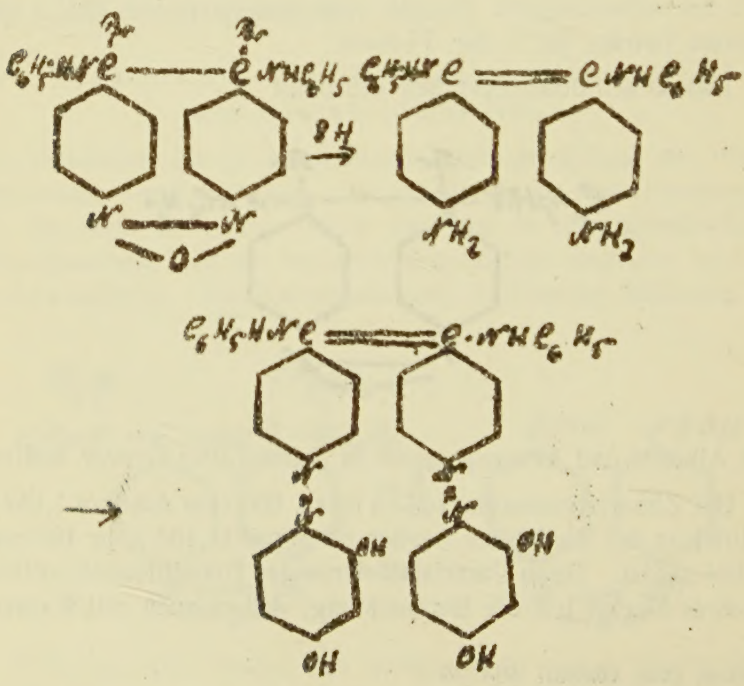
[1]) Nacken, Diss. Gießen, 1914. 19.

dampf bei Anwesenheit von Essigsäure flüchtg ist.

Reduziert man das Bromderivat in einer Lösung von Alkohol, den man durch Zugabe von metallischem Natrium vorher zum Teil in Natriumalkoholat übergeführt hat, mittels Zinkstaub und einem Tropfen Natronlauge so bildet sich das p. Dianilidoazoxystilben zurück.

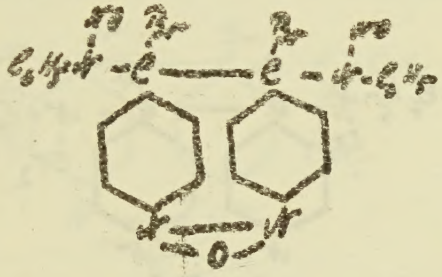


Bei der Reduktion mittels Salzsäure und Zinkstaub wird ebenfals die Doppelbindung zurückgebildet und die Azoxygruppe zur Aminogruppe reduziert. Diazotiert man dieses Diamin und kuppelt sodann mit Resorcin, so erhält man eine tiefrote Lösung-die ungebeizte Baumwolle rosa färbt.



6.) Darstellung einer Nitrosoverbindung des p. Dianilidoazoxystilbendibromids.

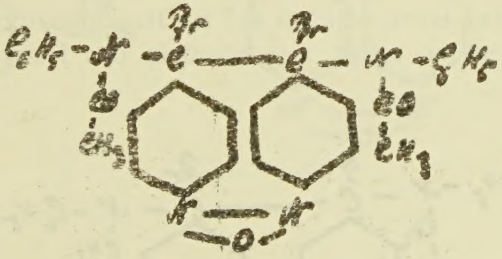
Läßt man in einer Lösung von Eisessig auf das Dianilidoazoxystilbendibromid salpetrige Säure einwirken, so erhält man ein Nitrosoderivat des Dianilidoazoxystilbendibromids



vom Schmelzpunkt 189°. Die Ausbeute an diesem Produkt beträgt 90%. Es ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Eisessig, und in Äthylalkohol beim Erwärmen.

7.) Darstellung eines Acetylderivates des p. Dianilidoazoxystilbendibromids.

Zur Darstellung dieses Produktes läßt man Essigsäureanhydrid und wenige Tropfen Acetylchlorid in der Siedehitze 2 Stunden lang auf Dianilidoazoxystilbendibromid einwirken.

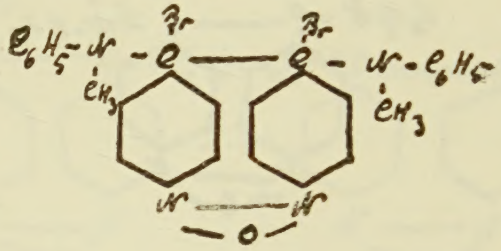


Man erhält das Diacetylderivat als kleine gelbe Kriställchen vom Schmelzpunkt 186°. Die Ausbeute beträgt 80% - 85%. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aceton, Ligroin und Äther, leicht löslich dagegen in Äthylalkohol und Eisessig.

8.) Methylierung des p. Dianilidazoxystilbendibromids.

Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf eine Lösung

von Dianilidoazoxystilbendibromid in absolutem Alkohol findet Addition statt unter sofortiger Abspaltung von Methylschwefelsäure, sodaß man direkt das freie tertiäre Amin erhält, was darauf zurückzuführen ist, daß die ohnehin schon schwachbasischen Eigenschaften der beiden Aminogruppen durch den Eintritt der beiden Bromatome noch weiter geschwächt wurden.

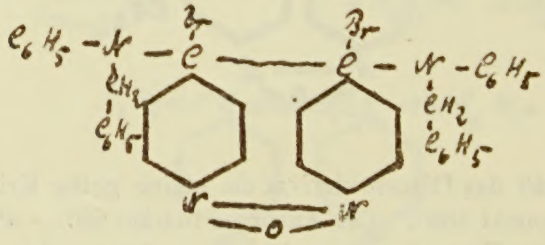


So gelingt es z. B. auch nicht das salzsaure bezw. schwefelsaure Salz des Dianilieoazoxystilbendibromids zu isolieren.

Das methylierte Produkt hat einen Schmelzpunkt von 192°. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ. Es ist unlöslich in Wasser, etwas löslich in Aethylalkohol, leicht löslich in Eisessig.

9.) Darstellung eines Benzylderivates des p. Dianilidoazoxystilbendibromids.

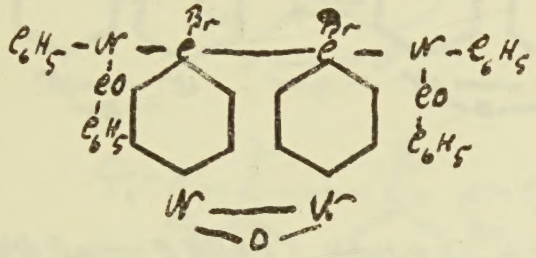
Läßt man Benzylchlorid auf p. Dianilidoazoxystilbendibromid einwirken, so erhält man ebenfals das freie tertiäre Amin



vom Schmelzpuokt 196°. Die Ausbeute an diesem Produkt betrug 80%. Es ist unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Alkohol, dagegen leicht löslich in Eisessig.

10.) Darstellung eines Benzoylderivates des p. Dianilidoazoxystilbendibromids.

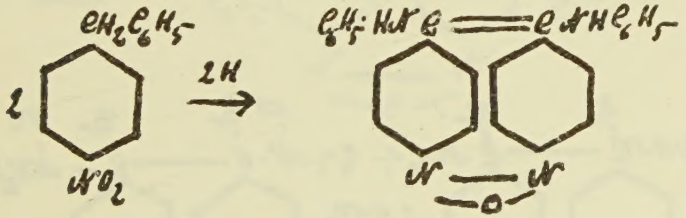
Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf p. Dianilidoazoxystilbendibromid in der Siedehitze erhält man das benzoylierte Produkt

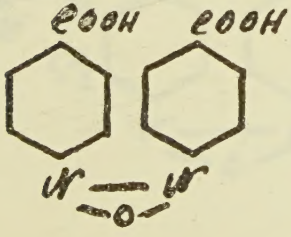


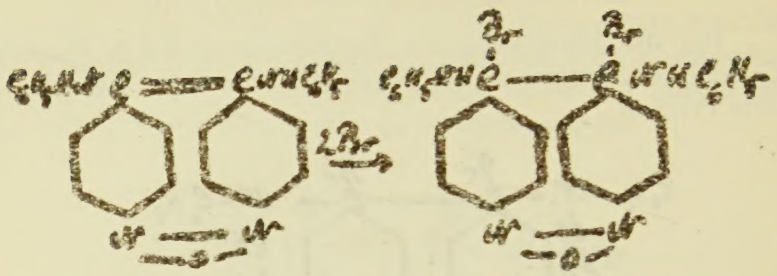
vom Schmelzpunkt 176° nur in geringer Ausbeute von 10-15%, neben unverändertem Ausgangsmaterial.

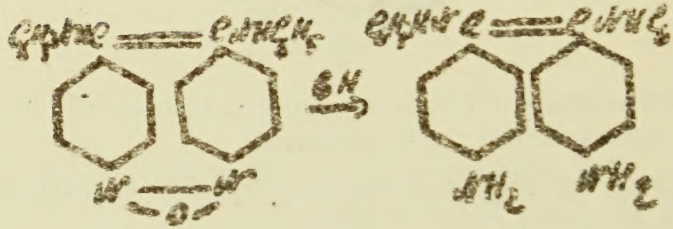
Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, woraus es als gelbes Pulver resultiert.

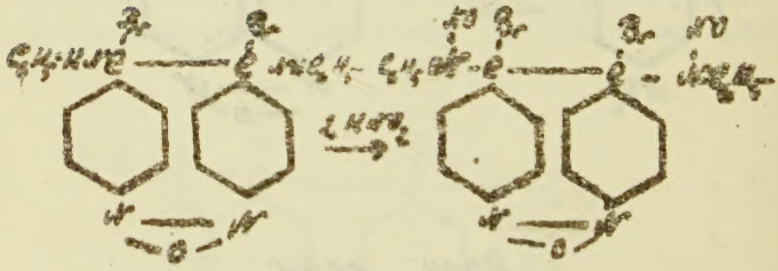
Uebersicht über die untersuchten Verbindungen:

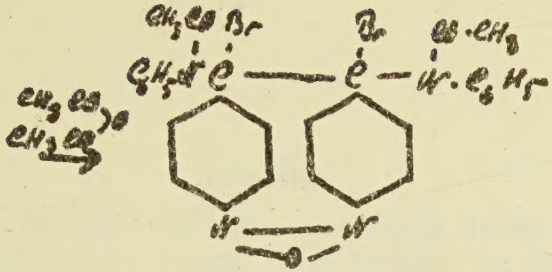


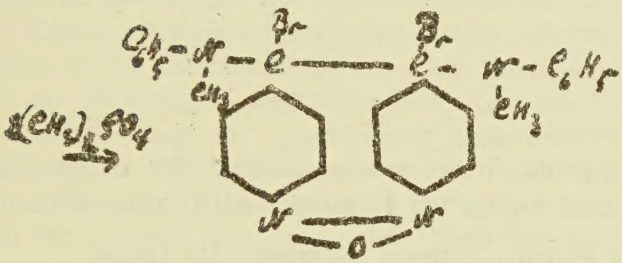


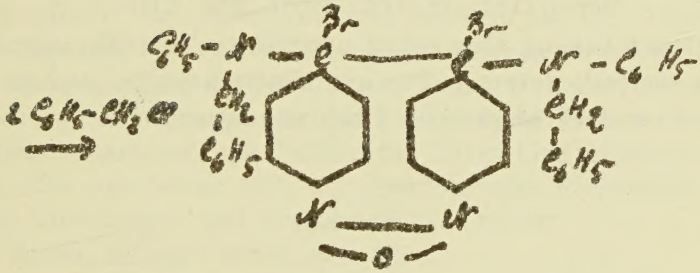


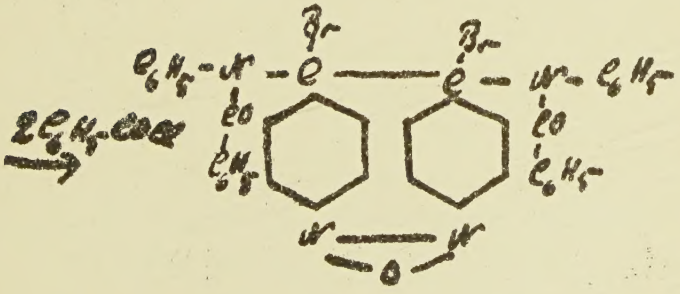












Vorliegende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institut der Landesuniversität ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Elbs.

unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde für seine vielfachen, wertvollen Anregungen und Unterstützungen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 28. Oktober 1898 wurde ich als Sohn des Schlachthaus- und Viehhofverwalters Johann Peter Hofmann zu Worms am Rhein geboren und gehöre der kath. Konfession an. Von Ostern 1905 bis Ostern 1909 besuchte ich die Volksschule daselbst und trat alsdann in die Oberrealschule ein. Im November 1916 erhielt ich das Reifezeugnis und folgte dem Rufe des Vaterlandes in das Feld-Art.-Regt. 61. Nach meiner artilleristischen Ausbildung kämpfte ich unter den Fahnen dieses Regimentes an der Westfront. Im Oktober 1917 wurde ich in Flandern durch Schrapnellschuß am rechten Arm verwundet. Nach meiner Genesung rückte ich zum zweiten Male im Rahmen des Feld-Art-Regts 501 zur Westfront. An Auszeichnungen wurden mir die „Hessische Tapferkeitsmedaille" und das Kriegsehrenzeichen verliehen. Nach dem Rückzug nahm ich sofort mein Studium an der Universität Gießen auf, und widmete mich nach bestandenen Vorexamina vorliegender Arbeit unter der Leitung des Herrn Geh. Hofrates Prof. Dr. K. Elbs vom Januar 1921 ab. Bei folgenden Professoren habe ich an Vorlesungen und Praktika teilgenommen:
Elbs, Brand, König, Cermak und Uller.

Gießen, August 1922. Hugo Hofmann.